

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-275404

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

(51)Int.Cl.

G02B 1/11
 B29C 59/04
 B32B 5/16
 B32B 7/02
 G02B 1/10
 // B29K105:30
 B29L 9:00

(21)Application number : 11-080005

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1999

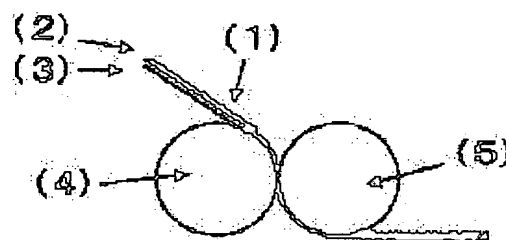
(72)Inventor : NAKAMURA KAZUHIRO
 AMIMORI ICHIRO

(54) ANTIREFLECTION FILM WITH ANTIGLARE PROPERTY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film suitable for mass production and having antiglare properties so that it has little visible roughness, and to provide an image display device with the anti-glare and -reflection film.

SOLUTION: In this anti-glare and -reflection film 1 having at least one lower refractive index layer than a transparent base material 2 on the base material 2 and unevenness on the surface thereof, a particulate that scatters light of wavelengths 400-700 nm is included in at least one layer constituting an antireflection film 3. In this case, the layer containing the particulates that scatter light of wavelengths 400-700 nm is a low refractive index layer, and the average particle diameter of the particulates is in a range of not less than 0.1 μm and not more than 1 μm .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-275404

(P2000-275404A)

(43)公開日 平成12年10月6日(2000.10.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 1/10	A 2 K 0 0 9
B 2 9 C 59/04		B 2 9 C 59/04	Z 4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/16		B 3 2 B 5/16	4 F 2 0 9
	7/02 1 0 3		7/02 1 0 3
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 1/10	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-80005

(22)出願日 平成11年3月24日(1999.3.24)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 中村 和浩

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 網盛 一郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

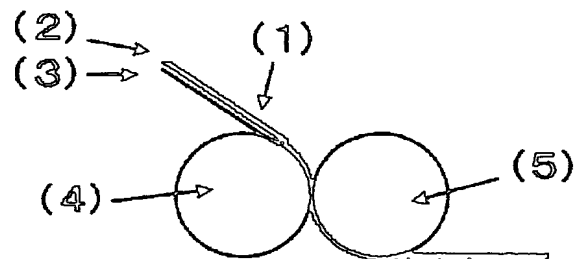
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防眩性を有する反射防止膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 大量生産に適し、視感上のざらつきの少ない防眩性を有する反射防止膜および、該防眩性反射防止膜を有する画像表示装置を提供すること。

【解決手段】 透明支持体上に、該支持体よりも屈折率の低い層を少なくとも一層有し、かつ表面に凹凸を有する防眩性反射防止膜において、該反射防止膜を構成する少なくとも1層中に400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子を含有することを特徴とする防眩性反射防止膜。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に、該支持体よりも屈折率の低い層を少なくとも一層有し、かつ表面に凹凸を有する防眩性反射防止膜において、該反射防止膜を構成する少なくとも1層中に400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子を含有することを特徴とする防眩性反射防止膜。

【請求項2】 該防眩性反射防止膜が、少なくとも低屈折率層と高屈折率層、ハードコート層を有することを特徴とする請求項1に記載の防眩性反射防止膜。

【請求項3】 該防眩性反射防止膜が、ハードコート層と透明支持体の間に変形層を有することを特徴とする請求項2に記載の防眩性反射防止膜。

【請求項4】 該400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子を含有する層が低屈折率層であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の防眩性反射防止膜。

【請求項5】 該400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子の平均の粒径が0.1ミクロン以上、1ミクロン以下の範囲内であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の防眩性反射防止膜。

【請求項6】 該400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子の平均の粒径が0.15ミクロン以上、0.4ミクロン以下の範囲内であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の防眩性反射防止膜。

【請求項7】 該400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子が100ミクロン×100ミクロンの面内に100個以上、5000個以下の頻度で存在することを特徴とする請求項5または6に記載の防眩性反射防止膜。

【請求項8】 透明支持体上に請求項1～7に記載の反射防止膜を構成する各層を形成する工程の後に、外部からの圧力により表面凹凸を付与する工程を設けることを特徴とする防眩性反射防止膜の製造方法。

【請求項9】 請求項8に記載の防眩性を有する反射防止膜において、該表面凹凸を付与する工程がエンボス工程であることを特徴とする防眩性反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防眩性を有する反射防止膜およびそれを用いた画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】反射防止膜は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような様々な画像表示装置に設けられている。眼鏡やカメラのレンズにも反射防止膜が設けられている。反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から普通に用いられてい

る。複数の透明薄膜を用いるのは、様々な波長の光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法、特に物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成されている。金属酸化物の透明薄膜は、反射防止膜として優れた光学的性質を有しているが、蒸着による形成方法は、生産性が低く大量生産に適していない。PVD法による反射防止膜は、用途に応じて表面凹凸による防眩性を有する支持体上に形成される場合がある。平滑な支持体上に形成されたものより平行光線透過率は減少するが、背景の映り込みが表面凹凸によって散乱されて低下するため防眩性を発現し、反射防止効果とあいまって、主に室内で用いられる画像形成装置に適用するとその表示品位は著しく改善される。

【0003】蒸着法に代えて、無機微粒子の塗布により反射防止膜を形成する方法が提案されている。特公昭60-59250号公報は、微細空孔と微粒子状無機物とを有する反射防止層を開示している。反射防止層は、塗布により形成される。微細空孔は、層の塗布後に活性化ガス処理を行ない、ガスが層から離脱することによって形成される。特開昭59-50401号公報は、支持体、高屈折率層および低屈折率層の順に積層した反射防止膜を開示している。同公報は、支持体と高屈折率層の間に中屈折率層を設けた反射防止膜も開示している。低屈折率層は、ポリマーまたは無機微粒子の塗布により形成されている。

【0004】特開平2-245702号公報は、二種類以上の超微粒子(例えば、 MgF_2 と SiO_2)を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜を開示している。混合比を変化させることにより屈折率を変化させ、上記特開昭59-50401号公報に記載されている高屈折率層と低屈折率層を設けた反射防止膜と同様の光学的性質を得ている。超微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じた SiO_2 により接着している。エチルシリケートの熱分解では、エチル部分の燃焼によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。特開平2-245702号公報の第1図に示されているように、二酸化炭素と水蒸気が層から離脱することにより、超微粒子の間に間隙が生じている。特開平5-13021号公報は、上記特開平2-245702号公報記載の反射防止膜に存在する超微粒子間隙をバインダーで充填することを開示している。特開平7-48527号公報は、多孔質シリカよりなる無機微粉末とバインダーとを含有する反射防止膜を開示している。

【0005】上述したような塗布による反射防止膜に防眩性を付与する手段として、表面凹凸を有する支持体上に反射防止層を塗布する方法や、表面凹凸を形成するためのマツト粒子を反射防止層を形成する塗布液に添加する方法等が検討されてきた。しかし、前者の方法では、反射防止層の塗布液が凸の部分から凹の部分へ流動する

ことにより面内での膜厚ムラが生じ、平滑面への塗布膜と比較して著しく反射防止性能が悪化してしまう問題がある。また、後者の方法では、十分な防眩性を発現するために必要な1ミクロン以上の粒径を有するマット粒子を0.1から0.3ミクロン程度の膜厚の薄膜中に埋め込むことになるため、マット粒子の粉落ちの問題が生じる。以上の理由により、防眩性と反射防止性と膜強度を同時に満足する塗布型反射防止膜は存在しなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明において、背景の映り込みをさらに有効に低減するための防眩性の付与方法について検討した。前述のような従来法を含め鋭意検討した結果、塗布型で防眩性、低反射率と膜強度を同時に満足するには反射防止膜を形成した後に防眩性を付与する方法が最も適当であることが分かった。中でも最も好ましい方法として、塗布により反射防止膜を形成した後に、外部からの圧力により該透明支持体の少なくとも片面に表面凹凸を形成する工程をこの順序に実施することにより、防眩性を有する反射防止膜を製造する方法を見出すに至った。しかしながら、反射防止膜を画像表示装置の表示面に設けるためには、耐スクラッチ性等の改善が必要であるので、反射防止層と支持体の間にハードコート層を設けることが必須である。そのため、外部からの圧力に対するフィルム表面の変形量は通常のフィルムと比較して遥かに小さく、通常の条件下でエンボス加工によって形成される反射防止膜表面の凹凸は、相手のエンボスロールの表面凹凸よりも著しく深さが浅く、また、エンボスロール上の小さな凹凸は反射防止膜表面には転写されないため、平坦な領域がある頻度で生じてしまう。その結果、得られる防眩性反射防止膜の視感上の質感は、マットフィルム上にPVDにより反射防止膜を形成した防眩性反射防止膜と比較してざらついた印象を与えるものとなってしまう。本発明の目的は、大量生産に適し、視感上のざらつきの少ない防眩性を有する反射防止膜および、該防眩性反射防止膜を有する画像表示装置を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記の防眩性反射防止膜により達成された。

(1) 透明支持体上に、該支持体よりも屈折率の低い層を少なくとも一層有し、かつ表面に凹凸を有する防眩性反射防止膜において、該反射防止膜を構成する少なくとも1層中に400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子を含有することを特徴とする防眩性反射防止膜。

(2) 該防眩性反射防止膜が、少なくとも低屈折率層と高屈折率層、ハードコート層を有することを特徴とする項1に記載の防眩性反射防止膜。

(3) 該防眩性反射防止膜が、ハードコート層と透明支持体の間に変形層を有することを特徴とする項2に記載

の防眩性反射防止膜。

(4) 該400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子を含有する層が低屈折率層であることを特徴とする項1～3のいずれかに記載の防眩性反射防止膜。

(5) 該400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子の平均の粒径が0.1ミクロン以上、1ミクロン以下の範囲内であることを特徴とする項1～4のいずれかに記載の防眩性反射防止膜。

(6) 該400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子の平均の粒径が0.15ミクロン以上、0.4ミクロン以下の範囲内であることを特徴とする項1～4のいずれかに記載の防眩性反射防止膜。

(7) 該400nmから700nmまでの波長の光を散乱する微粒子が100ミクロン×100ミクロンの面内に100個以上、5000個以下の頻度で存在することを特徴とする項5または6に記載の防眩性反射防止膜。

(8) 該表面凹凸の周期が1ミクロン～10ミクロンの範囲である項1～7に記載の防眩性反射防止膜。

(9) 透明支持体上に項1～8に記載の反射防止膜を構成する各層を形成する工程の後に、外部からの圧力により表面凹凸を付与する工程を設けることを特徴とする防眩性反射防止膜の製造方法。

(10) 項9に記載の防眩性を有する反射防止膜において、該表面凹凸を付与する工程がエンボス工程であることを特徴とする防眩性反射防止膜。

【0008】

【発明の効果】本発明の防眩性を有する反射防止膜は、塗布、加工により簡単に製造することができ、大量生産に適している。さらに、防眩性付与のために形成された表面凹凸は、視感上のざらつき感が低減されており、質感の高い防眩性反射防止膜が得られる。以上のような反射防止膜を用いることで、画像表示装置の画像表示面における外光の反射を有効に防止することができると同時に、背景の映り込みを有効に減少することができ、表示装置の品位を著しく改善できるものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の防眩性を有する反射防止膜の基本的な構成を図面を引用しながら説明する。

〔防眩性の付与〕図1に、塗布型反射防止膜への防眩性の付与方法の一例を示す。図中、反射防止フィルム(1)の反射防止層(3)側の表面をエンボスロール(4)とバックアップロール(5)によりプレスして少なくとも一方の表面に凹凸を形成することによって、反射防止性を損なうことなく防眩性を発現する。防眩性の程度は、エンボス加工における膜面温度、プレス圧力、処理速度等の工程条件および反射防止膜を有する透明支持体の力学物性によって制御することができるが、より温和な条件での実施が、フィルムの平面性、工程の安定性、コスト等の観点から好ましい。また、ハードコート層を有す

る反射防止膜には前述の理由で小周期の凹凸が付与しにくく、結果として視感上、ざらついた印象を与えてしまう。エンボス加工による防眩性反射防止膜の視感上の品位は、ざらつき感がない、あるいは気にならない程度であることが好ましい。ざらつき感はエンボスロールの凹凸の頻度、深さ、面方向の大きさおよびそれらの分布状態によってある程度制御する事ができるが、特にエンボス加工する前にあらかじめザラツキ感を減少させるのに有効な1ミクロン前後の粒径の微粒子を反射防止膜中の少なくとも1層に含有させることで、著しく改善できることがわかった。そこで、目標とする視感上の品位を得るために添加する微粒子の粒径、添加量、添加層について検討し、下記のようにして解決した。

【0010】ザラツキ感を改善するためには、防眩フィルムにおいて周期が小さく(1~10ミクロン程度の)きめ細かな凹凸が全凹凸中に占める割合が大きいほど良いことは先述した。また、防眩性を付与するためには防眩フィルムの大周期の凹凸(10~100ミクロン程度)が強いほど、つまり表面粗さが粗い程良いことも知られている。一方、エンボス加工で形成される凹凸は10~100ミクロン程度の大周期の凹凸が大部分であることがわかったので、1~10ミクロン程度のきめ細かな凹凸が選択的に付与できるような微粒子の添加法として、粒径が0.1ミクロンから1ミクロンの範囲内の微粒子を反射防止膜中の少なくとも1層中に100ミクロン×100ミクロンの面内に100個から5000個の範囲内で添加した反射防止膜にエンボス加工する方法に至った。要求される凹凸周期が1~10ミクロン程度であるのに対して添加する微粒子の粒径が一桁小さく0.1ミクロン~1ミクロンとなるのは、微粒子が反射防止膜を形成するために用いられる塗布液中に添加され、塗布されるために、微粒子の周りに皮膜が被覆され、裾をひくために面内の凹凸周期が微粒子の粒径の数倍になるためである。

【0011】微粒子の添加量としては、100ミクロン×100ミクロンの面内に100個以下ではザラツキ感の改善効果がなく、5000個以上では、反射防止膜の膜厚ムラが大きくなり、反射防止能の低下が許容範囲を超えるため、好ましくない。微粒子を添加する層は、塗布膜の膜厚ムラの観点から、最上層に近いほど好まし

*40

$$(I) \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_1, d_1 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

【0015】式中、mは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_1 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は高屈折率層の層厚(nm)である。

※【0016】

【数2】

$$(II) \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_2, d_2 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

【0017】式中、nは正の奇数(一般に1)であり、

50

n_2 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は低屈

*く、多層反射防止膜の場合は、最表面に最も近い低屈折率層が好ましい。微粒子の素材は、無機化合物、有機高分子の微粒子等を用いることができ、特に金属酸化物の微粒子が好ましく用いられる。具体的には、 SiO_2 、 TiO_2 等の真球または不定形微粒子が市販品として入手できる。

【0012】〔反射防止膜の形成〕低屈折率層は無機微粒子と有機ポリマーからなる多孔質層や含フッ素ポリマーからなる層が好ましく用いられる。無機微粒子と有機ポリマーからなる多孔質層を用いる場合は、無機微粒子の表面を修飾し、有機ポリマーとの密着性を改善すること、有機ポリマーに熱または電離放射線により架橋可能なモノマー、ポリマーまたはそれらの混合物を用いることで、膜強度に優れた低屈折率層を得ることができる。含フッ素ポリマーを用いる場合は、低屈折率という観点からフッ素含有率が高いもの、あるいは自由体積が大きいものが好ましく、密着性の観点から架橋性を有するものが好ましい。架橋の様式は、熱硬化型、電離放射線硬化型のものが市販品として入手できる。

20

【0013】図2は、本発明の防眩性反射防止膜の様々な層構成を示す断面模式図である。図2の(a)に示す態様は、透明支持体(14)、ハードコート層(13)、そして低屈折率層(12)の順序の層構成を有する。低屈折率層(12)中に含まれるザラツキ改善用微粒子(11)は、低屈折率層を形成する素材により一部または全体が覆われることにより、低屈折率層中に強固に保持される。このザラツキ改善用微粒子によって形成される表面凹凸は、全層形成後に外部圧力により付与される凹凸よりも小周期であり、外部圧力により形成される凹凸の間に存在する平坦な領域に小周期の凹凸を形成することによってザラツキ感を低減する。図2の(b)に示す態様は、透明支持体(14)、ハードコート層(13)、高屈折率層(15)、そして低屈折率層(12)の順序の層構成を有する。(b)のように、高屈折率層(15)と低屈折率層(12)とを有する反射防止膜では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記式(I)、低屈折率層が下記式(II)をそれぞれ満足することが好ましい。

【0014】

【数1】

折率層の層厚 (nm) である。図2の (c) に示す態様は、透明支持体 (14)、ハードコート層 (13)、中屈折率層 (16)、高屈折率層 (15)、そして低屈折率層 (12) の順序の層構成を有する。(c) のように、中屈折率層 (16)、高屈折率層 (15) と低屈折率層 (12) とを有する反射防止膜では、特開昭59-*

* 50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記式 (III)、高屈折率層が下記式 (IV)、低屈折率層が下記式 (V) をそれぞれ満足することが好ましい。

【0018】

【数3】

$$(III) \quad \frac{h}{4} \lambda \times 0.7 < n_s, d_s < \frac{h}{4} \lambda \times 1.3$$

【0019】式中、hは正の整数 (一般に1、2または 10※【0020】

3) であり、 n_s は中屈折率層の屈折率であり、そして 【数4】

て、 d_s は中屈折率層の層厚 (nm) である。 ※

$$(IV) \quad \frac{j}{4} \lambda \times 0.7 < n_s, d_s < \frac{j}{4} \lambda \times 1.3$$

【0021】式中、jは正の整数 (一般に1、2または ☆【0022】

3) であり、 n_s は高屈折率層の屈折率であり、そして 【数5】

て、 d_s は高屈折率層の層厚 (nm) である。 ☆

$$(V) \quad \frac{k}{4} \lambda \times 0.7 < n_s, d_s < \frac{k}{4} \lambda \times 1.3$$

【0023】式中、kは正の奇数 (一般に1) であり、 n_s は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_s は低屈折率層の層厚 (nm) である。

【0024】透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル (例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル (例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート)、ポリスチレン (例、シンジオタクチックポリスチレン)、ポリオレフィン (例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4乃至1.7であることが好ましい。

【0025】図2の (b) に示すように、低屈折率層と透明支持体との間に高屈折率層を設けてもよい。また、図2の (c) に示すように、高屈折率層と透明支持体と

の間に中屈折率層を設けてもよい。高屈折率層の屈折率は、1.65乃至2.40であることが好ましく、1.70乃至2.20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する、中屈折率層の屈折率は、1.55乃至1.80であることが好ましい。

【0026】中屈折率層および高屈折率層は、比較的高屈折率が高いポリマーを用いて形成することが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状 (脂環式または芳香族) イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状 (芳香族、複素環式、脂環式) 基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。屈折率の高い無機微粒子を前述の低屈折率層中に添加するモノマーと開始剤、または上記ポリマー中に分散するのがより好ましい。無機微粒子としては、金属 (例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン) の酸化物が好ましい。モノマーと開始剤を用いる場合は、塗布後に電離放射線または熱による重合反応によりモノマーを硬化させることで、耐傷性や密着性に優れた中屈折率層や高屈折率層が形成できる。

【0027】有機置換されたケイ素化合物を、高屈折率層または中屈折率層に添加してもよい。ケイ素化合物としては、低屈折率層の無機微粒子の表面処理に使用するシランカップリング剤またはその加水分解物が好ましく

用いられる。無機微粒子としては、金属（例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン）の酸化物が好ましい。無機微粒子の粉末またはコロイド状分散物を上記のポリマーまたは有機ケイ素化合物中と混合して、使用する。無機微粒子の平均粒径は、10乃至100nmであることが好ましい。被膜形成能を有する有機金属化合物から、高屈折率層または中屈折率層を形成してもよい。有機金属化合物は、適当な媒体に分散できるか、あるいは液状であることが好ましい。

【0028】アルキルシリケート類、その加水分解物および微粒子状シリカ、特にコロイド状に分散したシリカゲルを高屈折率層または中屈折率層に添加してもよい。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0029】反射防止膜には、さらに、ハードコート層、変形層、防湿層、帯電防止層、下塗り層や保護層を設けてもよい。ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与するために設ける。ハードコート層は、透明支持体とその上の層との接着を強化する機能も有する。ハードコート層は、アクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマーやシリカ系化合物を用いて形成することができる。顔料をハードコート層に添加してもよい。ハードコートに用いる素材としては、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましく、架橋構造を有していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているポリマーを得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0030】二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。

【0031】二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造を導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアネート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジンアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタンも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアネート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。ハードコート層は、溶剤中にモノマーおよび重合開始剤を溶解し、塗布後に重合反応（必要ならばさらに架橋反応）により形成することが好ましい。重合開始剤については、ベンゾフェノン系等の水素引き抜き型、アセトフェノン系、トリアジン系等のラジカル開裂型を単独あるいは併用してモノマーと共に塗布液に添加するのが好ましい。ハードコート層の塗布液に、少量のポリマー（例：ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂）を添加してもよい。

【0032】低屈折率層の上に、保護層を設けてもよい。保護層は、滑り層または汚れ防止層として機能する。滑り層に用いる滑り剤の例には、ポリオルガノシロキサン（例、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン）、天然ワックス（例、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油、ライスワックス、木ろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス）、石油ワックス（例、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス）、合成ワックス（例、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロブシュワックス）、高級脂肪酸脂肪酸アミド（例、ステアラミド、オレインアミド、N,N'-メチレンビスステアラミド）、高級脂肪酸エステル（例、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート）、高級脂肪酸金属塩（例、ステアリン酸亜鉛）およびフッ素含有ポリマー（例、パーフルオロ主鎖型パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ側鎖型パーフルオロポリエーテル、アルコール変性パーフルオロポリエーテル、イソシアネート変性パーフルオロポリエーテル）が含まれる。汚れ防止層には、含フッ素疎水性化合物（例、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素オイル）を添加する。保護層の厚さは、反射防止機能に影響しないようにするため、20nm以下であることが好ましい。

【0033】更に本発明においては、透明支持体とハードコート層の間に変形層を設けても良い。ハードコート

層はほとんど塑性変形を起こさないため、凹凸形成は透明支持体の塑性変形によりなされるが、透明支持体よりも変形しやすい(メタ)アクリル酸エステルからなるポリマー層を透明支持体とハードコート層の間に設けることにより、外部からの圧力による塑性変形をより大きくし、結果として表面凹凸を形成しやすくなる。この変形は圧力だけでなく熱を併用することができる。(メタ)アクリル酸エステルのガラス転移点温度よりも高い温度で行うことにより、さらに塑性変形を促進することができる。また、この(メタ)アクリル酸エステルのエステル部の構造を変えることにより、ポリマーのガラス転移点温度を任意に設定することができるが、ガラス転移点温度は常温と透明支持体のガラス転移点温度として一般的な140乃至200℃の間にあることが好ましく、具体的には80乃至110℃が好ましい。これは、常温においてはガラス転移点より小さいために反射防止膜のハードコート性を損なうことがなく、凹凸形成時には透明支持体の光学、力学物性を変化させることなく、変形層の塑性変形のみを促進することができるからである。

【0034】(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のホモポリマーまたはコポリマーが挙げることができる。また、塗布性や透明支持体との密着性、ガラス転移点温度調整のために界面活性剤のような低分子化合物や他のポリマーを併用してもよい。このポリマーの例としてはゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアルギン酸(塩)のような水溶性ポリマーの他、セルロースエステル(例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース)、ポリスチレンおよびポリエーテルケトンおよびこれらの共重合体が挙げられる。こうして形成された変形層のガラス転移点温度は60乃至130℃が好ましく、80乃至110℃がより好ましい。

【0035】反射防止膜およびその他の各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

【0036】反射防止膜は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロル

ミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用する。反射防止膜が透明支持体を有する場合は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。

【0037】

【実施例】実施例1

(ハードコート層の形成)ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)250gを、439gの工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を攪拌した後、1μmメッシュのフィルターで濾過してハードコート層の塗布液を調製した。80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)に、ゼラチン下塗り層を設け、ゼラチン下塗り層の上に、上記のハードコート層の塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ6μmのハードコート層を形成した。

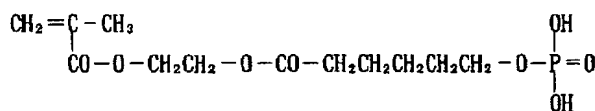
【0038】(低屈折率層塗布液の調製)シリカ微粒子のメタノール分散液(メタノールシリカゾル、日産化学(株)製)200gにシランカップリング剤(KBM-503、信越シリコン(株)製)10gおよび0.1N塩酸2gを加え、室温で5時間攪拌した後、4日間室温で放置して、シランカップリング処理したシリカ微粒子の分散物を調製した。ザラツキ改善用微粒子として、シーホスターKE-P30(粒径300nm、真球シリカ微粒子、日本触媒(株)製)4gをイソプロピルアルコール35.5gに添加し、シランカップリング剤(KBM-503、信越シリコン(株)製)0.5gを添加した後に超音波分散機にて10分間分散した液を調整し、室温にて24時間攪拌した。前記処理を施したシリカ微粒子のメタノール分散物149gに、イソプロピルアルコール789g、上記ザラツキ改善用微粒子分散液2.69gおよびメタノール450gを加えた。光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)3.21gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.605gを31.62gのイソプロピルアルコールに溶解した溶液を加え、さらに、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)9.16gを78.13gのイソプロピルアルコールに溶解した溶液を加えた。混合物を20分間室温で攪拌し、1μmのメッシュのフィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0039】(反射防止膜の作成)ハードコート層の上に、低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布

し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（厚さ：0.1μm）を形成した。このようにして、反射防止膜を作成した。

【0040】（防眩性の付与）得られた反射防止膜に、片面エンボシングカレンダー機（由利ロール（株）製）を用いて、プレス圧力1000Kg/cm、プレヒートロール温度100℃、エンボスロール温度140℃、処理速度2m/分の条件下で、スチール製エンボスロールとポリアミド素材で表面を覆ったバックアップロールをセットし、前記の制作方法で作られたエンボスロールを用いてエンボス処理を行った。得られた防眩性反射防止膜について、450～650nmの波長における平均反射率、ヘイズ値および表面の鉛筆硬度を測定した結果、*

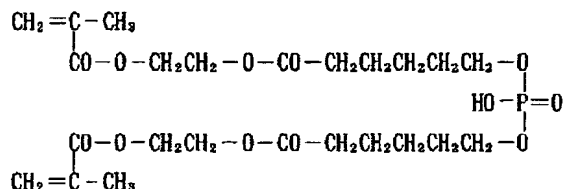
アニオン性モノマー(1)



【0043】

※ ※ 【化2】

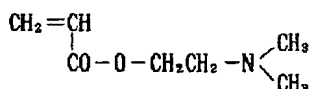
アニオン性モノマー(2)



【0044】

【化3】

カチオン性モノマー



【0045】（中屈折率層用塗布液の調製）シクロヘキサノン172gおよびメチルエチルケトン43gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.18gおよび光増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）0.059gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散物15.8gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）3.1gを加え、室温で30分間攪拌した後、1μmのメッシュのフィルターで濾過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

【0046】（高屈折率層用塗布液の調製）シクロヘキサノン183gおよびメチルエチルケトン46gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.085gおよび光増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）0.028gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散物17.9gおよびジベンタエリスリ

* 平均反射率1.0%、ヘイズ1.5%、鉛筆硬度Hであり、視感上のざらつき感のない質感の高いものであった。

【0041】実施例2

（二酸化チタン分散物の調製）二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50nm、屈折率：2.70）30重量部、下記のアニオン性モノマー（1）3重量部、下記のアニオン性モノマー（2）3重量部、下記のカチオン性モノマー1重量部およびメチルエチルケトン63重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0042】

【化1】

トールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）1.0gを加え、室温で30分間攪拌した後、1μmのメッシュのフィルターで濾過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0047】（防眩性反射防止膜の作成）実施例1で形成したハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（厚さ：0.081μm）を設けた。中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（厚さ：0.053μm）を設けた。高屈折率層の上に、実施例1で用いた低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、実施例1と同様にして低屈折率層（厚さ：0.092μm）を設けた。このようにして反射防止膜を作成した。上記反射防止膜に、バックアップロールをシリコンゴム素材で表面を覆ったバックアップロールを用いた以外は実施例1と同様のエンボス処理により防眩性を付与した。得られた反射防止膜について、450～650nmの波長における平均反射率、ヘイズ値および表面の鉛筆硬度を測定した。さらに、指紋付着性を評価するため表面の接触角も測定し

た。結果、平均反射率0.24%、ヘイズ値2.0%、鉛筆硬度2Hであり、背景の映り込みは大幅に低減され、視感上のざらつき感のない質感の高いものであった。

【0048】実施例3

低屈折率層用の塗布液に熱架橋性含フッ素ポリマー（オプスターJN-7214、JSR（株）製）100gをメチルイソブチルケトン18g液で希釈して得た塗布液を用い、ザラツキ改善用微粒子の分散媒にメチルイソブチルケトンを用いた以外は実施例1と同様にして防眩性反射防止膜を作成した。得られた防眩性反射防止膜について、450～650nmの波長における平均反射率、ヘイズ値および表面の鉛筆硬度を測定した結果、平均反射率1.0%、ヘイズ1.5%、鉛筆硬度Hであり、視感上のざらつき感のない質感の高いものであった。

【0049】実施例4

実施例2で作成した防眩性反射防止膜をパーソナルコンピュータPC9821NS/340W（日本電気（株）製）の液晶表示装置表面に貼付けたところ、外光の反射が極めて少なく、背景の映り込みも低減された表示品位の高いディスプレイを得ることができた。

【0050】比較例1

低屈折率塗布液にザラツキ改善用微粒子分散液を添加しない以外は実施例1と同様にして、ハードコート層、低屈折率層を順次塗布し、エンボス処理を行うことによ *

り、防眩性反射防止フィルムを作成した。得られた防眩性反射防止膜について、450～650nmの波長における平均反射率、ヘイズ値および表面の鉛筆硬度を測定した結果、平均反射率1.0%、ヘイズ1.2%、鉛筆硬度Hであったが、視感上のざらつき感があり、実施例1と比較して質感の劣るものであった。

【0051】

【図面の簡単な説明】

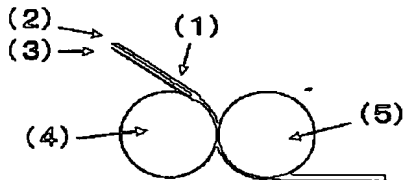
【図1】反射防止膜への防眩性の付与法を示す模式図である。

【図2】反射防止膜の様々な層構成を示す断面模式図である。

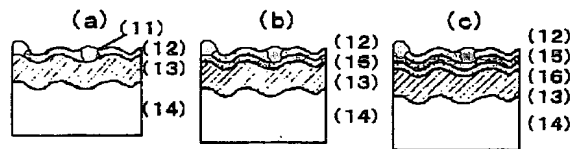
【符号の説明】

- 1 反射防止フィルム
- 2 透明支持体
- 3 反射防止層
- 4 エンボスロール
- 5 バックアップロール
- 11 ザラツキ改善用微粒子
- 12 低屈折率層
- 13 ハードコート層
- 14 透明支持体
- 15 高屈折率層
- 16 中屈折率層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード（参考）

// B 2 9 K 105:30

B 2 9 L 9:00

F ターム(参考) 2K009 AA06 AA12 AA15 BB28 CC03
CC09 CC23 CC24 CC33 CC34
CC35 DD05 EE05
4F100 AA20 AA21 AJ04 AK25 AR00D
AR00E AT00A BA02 BA03
BA04 BA05 BA07 BA10A
BA10B BA26 CC00C DD06B
DE01B EH462 EJ082 EJ403
EJ542 GB41 HB21B JK12C
JN01A JN06 JN06B JN18B
JN18D JN18E JN30 JN30B
YY00B
4F209 AA21 AB16 AD05 AD08 AE10
AF01 AG03 AH73 PA04 PB02
PC05 PG05 PG14